

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-349668
 (43)Date of publication of application : 21.12.1999

(51)Int.CI. C08G 61/10
 C08G 61/02

(21)Application number : 10-160223
 (22)Date of filing : 09.06.1998

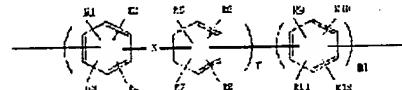
(71)Applicant : JSR CORP
 (72)Inventor : SHIBA TADAHIRO
 AKIIKE TOSHIYUKI
 GOTO KOHEI

(54) PHENYLENE GROUP-CONTAINING POLYMER AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable polymer excellent in heat resistance, low dielectric constant and solvent resistance by substituting a phenylene group-containing polymer comprising a specific recurring unit by allyl groups to a specific degree.

SOLUTION: The objective curable phenylene group-containing polymer comprises a specific recurring unit represented by the formula and has a substitution ratio by allyl groups, defined by the following equation, of 0.1-400 mole % and a wt. average mol.wt., in terms of polystyrene, of 1,000-1,000,000. [The substitution ratio by allyl group] is (the total mole number of allyl groups in the phenylene group-containing polymer)/(the total mole number of phenylene groups in the phenylene group-containing polymer)×100(%). In the formula, X is S, -SO₂, O (CH₂)O, fluorenylene group or the like; R₁-R₁₂ are the same or different and are each an aryl, H, a halogen, an alkyl or a haloalkyl; (r) is a number of 1-10; (n) is 0.1-100 mole %; and (m) is 0-99.9 mole %.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-349668

(43)公開日 平成11年(1999)12月21日

(51)Int.Cl.
C 0 8 G 61/10
61/02

識別記号

P I
C 0 8 G 61/10
61/02

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-160223

(22)出願日 平成10年(1998)6月9日

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 隆 唯啓
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 秋池 利之
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 後藤 幸平
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(64)【発明の名称】 フェニレン基含有重合体およびその製造方法

(57)【要約】

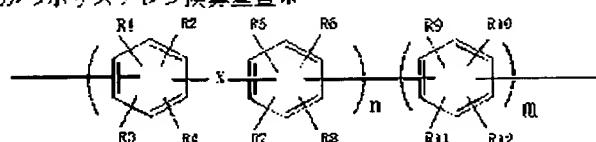
【目的】 耐熱性、低誘電率性、耐溶剤性に優れたフェニレン基含有重合体を得る。

【構成】 下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなり、次式で定義されるアリル基の置換率が0.1モル%～400モル%以下であり、かつポリスチレン換算重置*

* 平均分子量が1,000～1,000,000であることを特徴とするフェニレン基含有重合体およびその製造方法。

一般式(1)

【化1】



【式中、Xはイオウ原子、-SO₂-、-(CH₂)₂-、-O-(CH₂)₂O-、-(CYY')_p-で表される基(ここで、YおよびY'は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹～R¹²は

同一または異なり、アリール基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、rは1～10の数を示し、nは0.1～100モル%、mは0～99.9モル%を示す。】

【特許請求の範囲】

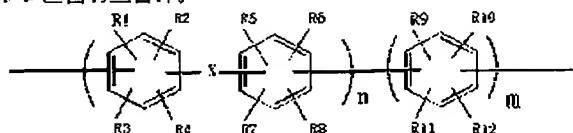
【請求項1】 下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなり、次式で定義されるアリル基の置換率が0.1モル%~40.0モル%以下であり、かつポリスチレン換算重塩平均分子量が1,000~1,000,000であることを特徴とするフェニレン基含有重合体。
*
R1 R2 R3 R4 R5 R6 R7 R8 R9 R10 R11 R12
—(—CH₂—C(=O)R₁—CH₂—CH(R₂)—CH(R₃)—CH(R₄)—CH(R₅)—CH(R₆)—CH(R₇)—CH(R₈)—CH(R₉)—CH(R₁₀)—CH(R₁₁)—CH(R₁₂))_n—

【式中、Xはイオウ原子、—SO₂—、—(CH)₂—、—O—(CH₂)₂—、—O—、—(CY₁Y₂)_p—で表される基(ここで、Y₁およびY₂は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹~R¹²は同一または異なり、アリル基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、rは1~10の数を示し、nは0.1~100モル%、mは0~99.9モル%を示す。】

*アリル基置換率=(フェニレン基含有重合体のアリル基の全モル数/フェニレン基含有重合体のフェニレン基の全モル数)×100(%)

一般式(1)

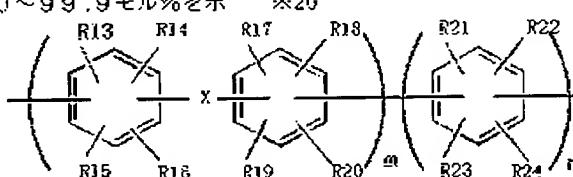
【化1】

【式中、Xはイオウ原子、—SO₂—、—(CH)₂—、—O—(CH₂)₂—、—O—、—(CY₁Y₂)_p—で表される基(ここで、Y₁およびY₂は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹³~R²²は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、rは1~10の数を示し、nは0.1~100モル%、mは0~99.9モル%を示す。】

【請求項2】 下記一般式(2)で表される繰り返し単位からなるフェニレン基含有重合体に、有機アルカリ金属を作用させ、アリルハライドで置換することを特徴とする請求項1記載の硬化性フェニレン基含有重合体の製造方法。

一般式(2)

【化2】



【式中、Xはイオウ原子、—SO₂—、—(CH)₂—、—O—(CH₂)₂—、—O—、—(CY₁Y₂)_p—で表される基(ここで、Y₁およびY₂は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹³~R²⁴は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、rは1~10の数を示し、nは0.1~100モル%、mは0~99.9モル%を示す。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性フェニレン基含有重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】大規模集積回路(LSI)は、微細加工技術の進歩を反映して、高集成化、多機能化、高性能化をとどめている。その結果、回路抵抗や配線間のコンデンサー容積(以下、それぞれ、「寄生抵抗」、「寄生容積」ともいう)が増大して、消費電力が増加するだけでなく、遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下する大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容積を下げることが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を層間絶縁膜で被う事により、寄生容積を下げてデバイスの高速化に対応しようと

している。しかしながら、層間絶縁膜には、実装基板製造時の薄膜形成工程やチップ接続、ピン付けなどの後工程に耐えられる優れた耐熱性を有することが必要である。この高耐熱性の有機材料として、ポリイミドが広く知られているが、極性の高いイミド基を含むため、低誘電率、低吸水性の面では、満足なものは得られていない。一方、極性基を含まない高耐熱の有機材料としては、ポリフェニレンが知られている。このポリフェニレンに、可溶性を付与するために、一般に側鎖を導入することが行われているが、側鎖を導入することにより、耐熱性が低下したり、原料の製造が煩雑なるなどの問題がある。

【0003】また、主鎖に屈曲基を導入することによって、可溶性を付与し高耐熱性、低誘電率性、加工性、及び透明性に優れたポリマーが開示されているが、その優れた溶剤可溶性のため、溶剤の攻撃を受けやすい。ポリイミドにおいては、アセチレン、マレイイミド、またはビニル末端を有する硬化剤で硬化させることによって、耐溶剤性を改善することが提案されているが、そのように硬化させられたポリイミドは誘電率が上昇するという問題がある。また、ポリフェニレンエーテルに架橋基を導入し硬化させることによって、耐熱性ならびに耐薬品性を改善することが提案されているが、誘電率の面ではエーテル結合を含むためポリフェニレンと比べ満足なもの

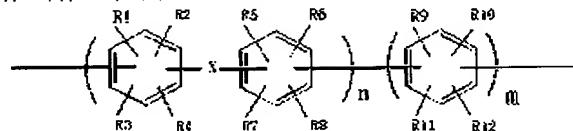
ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来技術を問題点になされたもので、耐熱性、低誘電率性、耐溶剤性に優れた硬化性フェニレン基含有重合体、およびこの製造方法を提供しようとするものである。

【0005】

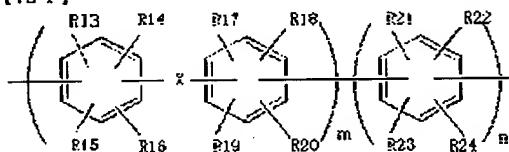
【発明を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなり、次式で定義されるアリル基の置換率が0.1モル%~40.0モル%以下である硬化性フェニレン基含有重合体(以下、「本発明*」)



【式中、Xはイオウ原子、-SO₂-、-(CH₂)₂-、-O-(CH₂)₂-O-、-(CYY')_p-で表される基(ここで、YおよびY'は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹~R¹²は同一または異なり、アリル基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、nは1~10の数を示し、mは0.1~100モル%、mは0~99.9モル%を示す。】

【0007】一般式(2)

【化4】



【式中、Xはイオウ原子、-SO₂-、-(CH₂)₂-、-O-(CH₂)₂-O-、-(CYY')_p-で表される基(ここで、YおよびY'は同一または異なり、水素原子、アリール基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基を示す)またはフルオレニレン基であり、R¹³~R²⁴は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基であり、pは0または1の数を示し、nは1~10の数を示し、mは0.1~100モル%、mは0~99.9モル%を示す。】

【0008】本発明において前記一般式(1)、(2)におけるYおよびY'のうち、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペニタフルオロエチル基などが、アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペニタフルオロフェニル基などが挙げられる。また、R¹~R¹²のうちハ

*のフェニレン基含有重合体」という)、および下記一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体に、有機アルカリ金属を作用させ、アリルハライドで置換させることを特徴とする硬化性フェニレン基含有重合体の製造方法を提供するものである。

【0006】アリル基置換率=(フェニレン基含有重合体のアリル基の全モル数/フェニレン基含有重合体のフェニレン基の全モル数)×100(%)

一般式(1)

【化3】

ロゲン原子としては、フッ素原子などが、アルキル基としては、メチル基、エチル基などが、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペニタフルオロエチル基などが、アリール基としては、プロペニル基などが、アリール基としては、フェニル基、ペニタフルオロフェニル基などが挙げられる。本発明において、一般式(1)で表されるフェニレン基含有重合体のポリスチレン換算重合平均分子量は、通常、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~200,000である。

【0009】本発明の硬化性フェニレン基含有重合体を製造する方法は、前記一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体を有機アルカリ金属でメタル化し、アリルハライドで置換反応する工程から成る。一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体の具体例としては、ポリ(1,4-フェニレンメチレン-1,4-フェニレン)、ポリ(1,4-フェニレン-9,9-フルオレニレン-1,4-フェニレン)、ポリ(1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピレン-1,4-フェニレン)、ポリ(1,4-フェニレン-2,2-プロピレン-1,4-フェニレン)などが挙げられる。特にポリ(1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロプロピレン-1,4-フェニレン)が耐熱性、低誘電率性の点で好ましい。

【0010】有機アルカリ金属としては、有機リチウム化合物、特に炭素数1~14のアルキルリチウムがメタル化反応を容易に進めることができることが好ましい。有機アルカリ金属の具体例としては、メチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等を挙げることができる。好ましくはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウムである。有機アルカリ金属の使用量は、一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体のフェニレン基1モルに対して0.001~5モルが好ましい。アリルハライドとしては、アリルクロライド、アリルブロマイド、アリ

アイオダイドが挙げられる。特に、反応性の面からアリルブロマイド、アリルアイオダイドが好ましい。アリルハライドの使用量は、一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体のフェニレン基1モルに対して0.001～5モルが好ましい。

【0011】本発明において、一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体と有機アルカリ金属、及びアリルハライドとの反応は、テトラヒドロフラン(以下THFと略称する)、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒中で行える。また、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミンの存在下にベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなど炭化水素系溶媒を用いて行うこともできる。実際の反応に際してこれらの溶媒は、精製、脱水などの前処理を行うことが好ましく、また、これらの溶媒は適度な割合で混合してもよく、反応を阻害しないものであればその他の溶媒を混合してもよい。反応は窒素、アルゴンなどの不活性ガス下に行うことが好ましい。

【0012】一般式(2)で表されるフェニレン基含有重合体と有機アルカリ金属との反応、及びそれに続くアリルハライドとの反応の温度、時間については特に制限はない。たとえば、有機アルカリ金属との反応の場合、反応は-78℃～溶媒の沸点(系が凝固する場合は凝固点から沸点の間)、好ましくは0℃～用いる溶媒の沸点の間で行われ、反応時間は通常1秒～48時間である。本発明において、アリル基の置換率を制御する因子としては、反応温度、反応時間、溶媒種、反応させる有機アルカリ金属の量及びアリルハライドの量等が挙げられる。どの因子によっても置換率を制御できるが、好ましくは有機アルカリ金属の量を変化させ、これと等量以上のアリルハライドを作用させるか、あるいは過剰量の有機アルカリ金属を用い、アリルハライドの量を調節する方法が好ましい。

【0013】本発明におけるアリル基の置換率は、一般式(1)で表されるフェニレン基含有重合体のフェニレン基の全モル数に対するアリル基の全モル数の比で定義され、最大で400モル%であり、通常、0.1～100モル%であり、好ましくは1～50モル%である。本発明の硬化性フェニレン基含有重合体に導入されたアリル基は、核磁気共鳴スペクトル(以下NMRと略称する)、赤外吸収スペクトルによって確認でき、¹H-NMRスペクトルのピーク面積からは置換率を求めることができる。

【0014】本発明の硬化性フェニレン基含有重合体は、加热によってアリル基が付加反応し硬化することができる。本発明の硬化性フェニレン基含有重合体は、溶媒に溶解して使用される。硬化性フェニレン基含有重合体を溶媒に溶解させる濃度としては、通常1～60重量%、好ましくは5～40重量%である。特定重合体の濃度が1重量%未満では、充分な厚さの塗膜が得られず、

一方、60重量%を超えると、充分に流延せず、均一な塗膜が得られない場合がある。本発明の硬化性フェニレン基含有重合体には、フィルムの基板への密着性を増すために、密着助剤などを混合しても良い。本発明の硬化性フェニレン基含有重合体は、加热によってアリル基が付加反応し硬化することができる。

【0015】この硬化成形物は、本発明の硬化性フェニレン基含有重合体をスプレー法、スピンドルティング法、またはキャスティング法、好ましくはスピンドルティング法などによって基材に塗布し、通常250～400℃、好ましくは300～350℃に加熱し架橋を行うことにより膜として形成することができる。本発明の硬化性フェニレン基含有重合体は、低誘電、性高耐熱性、耐溶剤性を有しており電子部品用絶縁膜、例えば、層間絶縁膜、保護膜、プリント基板材料、封止材料として、また、光学用途として好適に用いることができる。

【0016】
【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)

グルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定により、ポリスチレン換算で求めた。

5%重量減少温度 (T_d 5)

TG法により、チッソ雰囲気中、昇温速度10℃/分の条件下測定した。

比誘電率 (ε)

SUS基板に、上記と同様の方法で、重合体の塗膜を形成させたのち、マスク蒸着により金電極を形成させ、比誘電率測定用サンプルとした。このサンプルの静電容量をしCRメーターにより測定し、下記の式から、比誘電率を求めた。

$$\epsilon = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot S$$

ここで、 ϵ は比誘電率、Cは静電容量、 ϵ_0 は真空中の誘電率、Sは上部電極面積である。

体積固有抵抗 (ρ_v)

試験片として、得られた重合体を、SUS基板に塗膜したもの用いた以外は、JIS K6911に準じて測定した。

塗膜外観

目視により観察した。○ 变化なし、△ 光透又はヒビ、× 溶解を示す。

【0017】実施例1～3

アルゴンガス導入管、温度計を備えた内径10.0mmの三つ口フラスコにポリ(1,4-フェニレン-2,2-ヘキサフルオロイソプロピレン-1,4-フェニレン)(M_n:15800 M_w:31200)3.0gを加え、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した。無水THF50ml

!を添加し溶解させた後、室温でn-ブチルリチウムへキサン溶液(1.5M)12.5m1, 25.0m1および37.5m1を加え、アルゴン雰囲気下室温で1時間攪拌した。得られた深青色の溶液に、アリルブロマイドをそれぞれ3.7m1(実施例1), 7.4m1(実施例2)および11.1m1(実施例3)を加え室温で1時間攪拌した後、氷冷下メタノールを加え反応を終了させた。得られた反応混合液にジエチルエーテル200m1を加え2規定塩酸で抽出洗浄を行った後、ジエチルエーテルを留去し、残留物をメタノールに投じ、沈殿を回収、乾燥し白色粉末状のポリマーを得た。¹H-NMRによりアリル基の置換率を求めたところ、それぞれ5%, 10%および21%であった。得られたポリマー20部をプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート(以下PGMEAと省略する)80部に溶解させスピニコート法によりガラス基板に塗布し、80°C, 130°Cでそれぞれ3分間、130°C, 300°Cでそれぞれ30分間ずつ焼成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は無色透明であった。この塗膜をPGMEA中に10分間浸け、その薄膜の状態を目視による観察結果、比誘電率及び5%重合減少温度を表1に示す。

【0018】実施例4

アルゴンガス導入管、温度計を備えた内容積100m1の三つ口フラスコにボリ(1,4-フェニレン-2,2-ヘキサ*

*フルオロイソプロピレン-1,4-フェニレン)(Mn: 15800 Mw: 31200)3.0gを加え、三つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した。無水THF 50m1を添加し溶解させた後、室温でn-ブチルリチウムへキサン溶液(1.5M)30m1を加え、アルゴン雰囲気下室温で1昼夜攪拌した。得られた深青色の溶液に、アリルブロマイドを8.9m1加え室温で1時間攪拌した後、氷冷下メタノールを加え反応を終了させた。得られた反応混合液にジエチルエーテル200m1を加え2規定塩酸で抽出洗浄を行った後、ジエチルエーテルを留去し、残留物をメタノールに投じ、沈殿を回収、乾燥し白色粉末状のポリマーを得た。¹H-NMRによりアリル基の置換率を求めたところ、33%であった。得られたポリマー20部をプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート(以下PGMEAと省略する)80部に溶解させスピニコート法によりガラス基板に塗布し、80°C, 130°Cでそれぞれ3分間、130°C, 300°Cでそれぞれ30分間ずつ焼く成し、均一な塗膜を得た。得られた塗膜は無色透明であった。この塗膜をPGMEA中に10分間浸け、その薄膜の状態を目視による観察結果、比誘電率及び5%重合減少温度を表1に示す。

【表1】

	アリル基置換率(%) 換算90	ϵ (MHz)	ρ (Ω cm)	塗膜観
実施例1	5	475	232	10^{16} 以上 △
実施例2	10	425	233	10^{16} 以上 ○
実施例3	21	422	233	10^{16} 以上 ○
実施例4	33	430	235	10^{16} 以上 ○

【0019】

【発明の効果】本発明のフェニレン基含有重合体は、耐熱性、低誘電率性、耐溶剤性に優れ、また、本発明によれば本発明のフェニレン基含有重合体を容易に製造することができる。

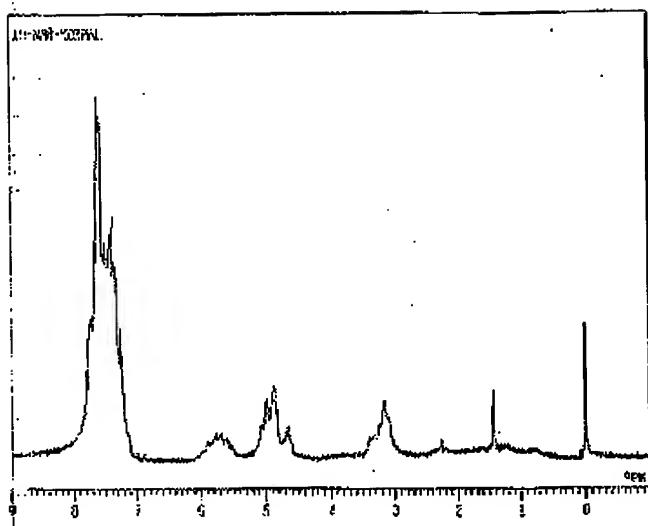
【0020】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4で得られた重合体の¹H-NMRスペクトル(CDC13)である。

【図2】実施例4で得られた重合体のIRスペクトルである。

【図1】



【図2】

